

Poly(meta-phenylene isophthalamide) molding compositions

Patent Number: ☐ [US4243574](#)
Publication date: 1981-01-06
Inventor(s): MANWILLER CARL H
Applicant(s): DU PONT
Requested Patent: ☐ [FR2452511](#)
Application Number: US19790025565 19790330
Priority Number(s): US19790025565 19790330
IPC Classification: C08K3/04; C08K3/30
EC Classification: [C08K3/00P5](#)
Equivalents: CA1139478, ☐ [DE3012235](#), ☐ [IT1140791](#), ☐ [JP55131024](#), ☐ [NL8001853](#)

Abstract

Poly(meta-phenylene isophthalamide) comprising encapsulated filler, a process for the preparation of these compositions by addition of the filler to the polymer solution before precipitation, and molded articles prepared from these materials characterized by increased strength at equal filler loadings.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 07031

(54) Poudres à mouler à base de poly (méta-phénylène isophthalamide) procédé pour leur préparation et articles produits à partir de ces poudres.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 08 L 77/10; C 08 J 3/14.

(22) Date de dépôt..... 28 mars 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 30 mars 1979, n° 025.565.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 43 du 24-10-1980.

(71) Déposant : Société dite : E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Carl Harding Manwiller.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,
37, av. Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

Des poly(méta-phénylène isophtalamides) sont utiles dans une grande variété d'applications industrielles. Les remarquables caractéristiques de comportement de ces polymères sous contrainte et à des températures élevées les ont rendus utiles sous la forme de coussinets, de joints, d'isolateurs électriques, d'ailettes et roues de compresseurs, de pistons et segments, d'engrenages, de guides pour fils, de cames, de garnitures de freins et de garnitures d'embrayages. Ces polymères sont souvent préparés sous la forme de poudres capables de coalescence. Les poudres peuvent être mises à la forme finale désirée par des techniques de moulage ou elles peuvent être mises à des formes de base, telles que des baguettes, des tubes et des feuilles, que l'on peut usiner ensuite à la forme finale désirée.

Il est souvent souhaitable d'incorporer des charges dans des compositions de poly(méta-phénylène isophtalamide) avant de les transformer à leur forme finale ou à leur conformation désirée. Par exemple, l'incorporation de graphite dans une poudre prévue pour une surface de palier fournit un effet lubrifiant qui améliore les caractéristiques d'usure. De tels additifs ont été incorporés antérieurement par mélange avec la poudre de poly(méta-phénylène isophtalamide) capable de coalescence avant la mise à une forme de base ou la fabrication d'un article moulé final. Toutefois, l'utilisation de tels additifs a été accompagnée jusqu'à présent d'une perte excessive de résistance mécanique dans l'article fabriqué final. Il existe donc un besoin concernant une matière à base de poly(méta-phénylène isophtalamide) capable de coalescence et contenant de plus fortes proportions d'additif que ce qui était possible antérieurement sans dégradation des propriétés physiques de l'article moulé.

La présente invention concerne une poudre de poly(méta-phénylène isophtalamide) capable de coalescence contenant des proportions exceptionnellement élevées de charge, un procédé pour préparer cette poudre capable

de coalescence et des articles de forme déterminée préparés à partir d'elle.

Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition constituée essentiellement d'une
5 poudre capable de coalescence et densifiable de poly(méta-phénylène isophtalamide) ayant une masse volumique de 1,0 à 1,30 g/cm³ environ quand elle est pressée en une préforme et une masse volumique quand elle est frittée d'au moins environ 1,24 g/cm³, et de 1 à 75% environ en
10 poids, par rapport au poids total de la composition, d'un additif en particules, l'additif ayant été présent durant la précipitation du poly(méta-phénylène isophtalamide).

L'invention concerne aussi un procédé perfectionné de préparation d'une poudre capable de coalescence et densifiable de poly(méta-phénylène isophtalamide)
15 à partir d'une solution de 0,5 à 5,0% environ en poids, par rapport au poids total de la solution, de poly(méta-phénylène isophtalamide) dans un solvant choisi parmi le diméthylformamide et le diméthylacétamide en amenant
20 la solution en contact avec de l'eau de manière à former une bouillie; en agitant la bouillie; et en filtrant ensuite la bouillie de manière à recueillir des particules solides de poly(méta-phénylène isophtalamide); caracté-
25 risé en ce qu'il comprend l'addition à la solution de poly(méta-phénylène isophtalamide) de 1 à 75% environ d'un additif en particules, par rapport au poids combiné de poly(méta-phénylène isophtalamide) et d'additif, avant la mise en contact de la solution avec l'eau pour précipi-
30 ter le polymère.

L'invention concerne aussi un article de forme déterminée constituée essentiellement de particules solides coalescées et densifiées de poly(méta-phénylène isophtalamide) ayant une masse volumique d'au moins
35 1,24 g/cm³ produit en comprimant une poudre capable de coalescence et densifiable décrite ci-dessus en soumettant la poudre à une pression de formage d'au moins 69 MPa

de manière à obtenir une préforme ayant une masse volumique d'au moins environ $1,0 \text{ g/cm}^3$ et en frittant la préforme par chauffage à une température comprise entre 250 et 350°C environ de manière à obtenir l'article de
5 forme déterminée.

La présente invention est basée sur la découverte que l'addition de charges modificatrices au poly-(méta-phénylène isophtalamide) est remarquablement plus efficace quand la charge est ajoutée à une solution du polymère avant la précipitation et la formation de
10 particules du polymère.

Le procédé pour préparer le poly(méta-phénylène isophtalamide) utilisé dans la présente invention peut être le même que celui utilisé dans la technique et décrit, par exemple, dans le brevet des E.U.A. N° 3 965 236 de Turnbull, incorporé ici par référence.
15 Comme indiqué dans ce brevet, des poudres de poly-(méta-phénylène isophtalamide) capables de coalescence sont préparées à partir d'une solution du polymère dans un solvant tel que du diméthylacétamide (DMAC), la solution étant combinée avec un précipitant tel que de l'eau pour donner une bouillie de polymère. La bouillie est
20 ensuite filtrée, lavée et séchée pour donner un gâteau de filtration qui est broyé et tamisé à la grosseur désirée de particules.
25

Selon la présente invention, l'additif en particules désiré est incorporé par addition à la solution de polymère avant la précipitation. On peut utiliser dans la présente invention une grande variété de matières
30 de charge ou d'additifs, comprenant, par exemple, des métaux finement divisés, des oxydes de métaux, des minéraux, des matières abrasives comme du carbure de silicium et des diamants, du graphite, du verre, du bisulfure de molybdène, de la cryolithe, du nitrure de bore, du sulfure de fer, de l'argile, du mica, de la
35 vermiculite, du kaolin, d'autres polymères en particules comme du polytétrafluoroéthylène et des mélanges de

4
des

n'importe lesquelles / matières précédentes. La grosseur de particules de l'additif n'est pas un aspect critique de l'invention et variera avec le but envisagé pour l'additif.

5 Les additifs sont incorporés par un appareil de mélange classique quelconque ayant une action de cisaillement suffisante pour disperser uniformément l'additif dans toute la solution de polymère. Dans un mode de mise en oeuvre préféré de l'invention, de l'eau, le
10 précipitant normal pour le polymère, est ajoutée à la solution de polymère avant mélange de l'additif, en quantités inférieures à celle nécessaire pour précipiter le polymère à partir de la solution. Ces quantités dépendront évidemment de la solution particulière dont il
15 s'agit, mais sont généralement d'environ 20% ou moins.

Les charges sont ajoutées à raison de 1 à 75% environ. On obtient peu d'effet avantageux avec une quantité de charge inférieure à 1% et des quantités de charge supérieures à 75% ont tendance à déprécier la
20 qualité des produits finis résultant de la présente invention. De préférence, l'additif en particules constitue de 12 à 60% environ du poids combiné du polymère et de la charge. Parmi les nombreuses charges qui peuvent être utilisées dans la préparation de ces poudres de
25 poly(méta-phénylène isophthalamide), des métaux, des oxydes de métaux, le graphite, le bisulfure de molybdène, le polytétrafluoroéthylène et l'argile sont préférés dans la présente invention. Le graphite est particulièrement préféré en raison de son effet lubrifiant sur les
30 produits finis préparés à partir des particules de résines capables de coalescence.

Après addition de la matière de charge, la solution de poly(méta-phénylène isophthalamide) est mise en contact avec le précipitant, filtrée, lavée, séchée
35 et broyée conformément aux procédés utilisés antérieurement pour la préparation de ces poudres. Le plus fréquemment, la solution est ajoutée à de l'eau. Toutefois,

au lieu d'ajouter la solution de polymère à de l'eau ou à un autre non-solvant pour le polymère, on peut ajouter rapidement un précipitant à la solution de polymère en agitant, ou un courant de la solution de polymère avec la charge peut être mélangé avec le courant de précipitant tandis qu'on agite énergiquement. Des caractéristiques d'écoulement particulièrement bonnes sont obtenues dans le polymère précipité quand le précipitant est maintenu à une température de 10 à 30°C environ.

10 Les poudres en particules capables de coalescence selon la présente invention diffèrent notablement des mélanges secs de poly(méta-phénylène isophthalamide) et de charge connus antérieurement dans la technique. Les présentes poudres font montre d'une
15 homogénéité entre le polymère et la charge qu'il n'était pas possible d'obtenir antérieurement. Cette homogénéité résulte de l'enrobage partiel ou total des particules de charge par le polymère résultant de la co-précipitation de la charge et du polymère. Cet enrobage permet l'in-
20 corporation de quantités sensiblement plus grandes de l'additif sans compromettre la capacité de coalescence et de densification de la poudre en articles moulés. Avec un mélange à sec des additifs et en particulier du graphite, l'additif a tendance à adhérer à la surface des
25 particules de résine, gênant la coalescence et conduisant à des propriétés physiques inférieures dans les articles moulés finals.

Un autre avantage des présentes compositions par rapport à celles connues antérieurement est une
30 meilleure susceptibilité de façonnage. Les présentes particules donnent une bonne fluidité à la poudre et peuvent être manipulées facilement en utilisant un équipement de traitement automatique. L'additif, étant enrobé dans le polymère, ne présente aucune tendance à
35 se séparer des particules du polymère, difficulté souvent rencontrée dans le cas d'additifs mélangés à sec.

Le procédé de préparation des présents articles permet une productivité accrue par utilisation plus efficace tant des matières premières que de l'installation. Les pertes de matières de charge par ségrégation durant la fabrication et par adhérence des particules de charge aux appareils de mélange sont sensiblement éliminées. De plus, on a trouvé que, avec la présence de l'additif dans une solution de polymère, il faut moins d'eau pour la précipitation des particules de résine. Cette quantité réduite de liquides de fabrication rend la récupération du solvant plus rapide et plus économique, avec des économies dans le coût du recyclage allant jusqu'à 50%. Des économies supplémentaires sont réalisées par l'élimination de l'équipement de mélange à sec.

Les articles moulés préparés à partir des particules de polymère selon l'invention présentent des propriétés physiques améliorées. Ces dernières comprennent une résistance mécanique accrue pour des teneurs en graphite comparables. De plus, les articles moulés préparés à partir des présentes compositions font montre d'une résistance supérieure à l'absorption d'eau, caractéristique d'une importance primordiale dans la détermination de la stabilité dimensionnelle d'un article fabriqué.

L'invention est illustrée encore par les exemples particuliers suivants. Dans ces exemples, le poly(méta-phénylène isophthalamide) est préparé conformément aux procédés décrits dans le brevet des E.U.A. N° 3 287 324 de Sweeny. Le polymère est obtenu initialement sous la forme d'une solution ayant une concentration nominale de 19% de polymère et de 9% de chlorure de calcium dans du N,N-diméthylacétamide comme solvant. Dans les exemples, cette solution sera appelée la solution de résine de base.

Expériences comparatives A à C

La solution de résine de base est diluée

avec du DMAC supplémentaire de manière que la concentration du polymère soit de 2,7% en poids. Deux courants, la solution de résine de base diluée et de l'eau comme précipitant, sont refoulés simultanément dans une zone de mélange turbulent dans laquelle le polymère précipite. Le rapport des deux courants est tel que la phase liquide finale contienne 33% en poids de DMAC. Le polymère est recueilli par filtration et on élimine le DMAC par lavage en remettant le polymère en bouillie dans de l'eau plusieurs fois jusqu'à ce que la teneur en DMAC soit inférieure à 0,1% en poids. Le polymère est ensuite séché toute une nuit à 130°C dans un four à circulation d'air. Le polymère séché est ensuite broyé et passé à travers un tamis U.S. N° 35 (0,50 mm d'ouverture) de manière à donner une résine à mouler. Des charges sont mélangées à sec avec la résine à mouler avant la fabrication. Des propriétés typiques de trois compositions, moulées en utilisant les techniques décrites dans le brevet des E.U.A. N° 3 925 323, sont indiquées dans le Tableau I. Les préformes sont comprimées en utilisant une pression de 303 MPa, séchées toute une nuit à 240°C, chauffées à 300°C pendant 30 minutes et frittées pendant 1,5 heure à 300°C sous une atmosphère d'azote.

TABLEAU I^{a)}

Exemple	Charge Type/% en poids	Résistance à la trac- tion (MPa)	Allongement (%)
A	néant	121	4,8
B	Graphite/12	64,8	2,9
C	PTFE ^{b)} /12	64,1	2,8

a) Valeurs indiquées dans Vespel[®] Parts Bulletin
E-06470, E.I. du Pont de Nemours and Company, Inc.

b) Polytétrafluoroéthylène

EXEMPLES 1 à 4 :

Des suspensions de particules de charge dans une solution de résine diluée sont préparées en diluant la solution de résine de base avec du DMAC et en mélan-

geant ensuite la charge dans la solution diluée. Ainsi, la solution de résine de base est diluée avec du DMAC et mélangée avec du graphite pour préparer une solution qui contient 2,7% en poids de résine et une quantité de graphite convenable pour en donner 12% dans le produit résine. On ajoute la suspension à une solution de précipitant qui est agitée à une vitesse petite à moyenne dans un mélangeur, typiquement à un débit d'addition d'environ 15 cm³/min. Le produit est recueilli par filtration sur un entonnoir de Büchner. Le gâteau mouillé de solvant est soumis à une expression en utilisant une protection dentaire en caoutchouc, avec ensuite remise en bouillie trois fois avec de l'eau dans un mélangeur. Le gâteau ayant subi cette expression est séché dans une étuve à vide à 200°C toute une nuit et est ensuite divisé en petits fragments dans un mélangeur pour essais. La poudre est mise sous la forme d'éprouvettes de traction comme spécifié dans la norme ASTM E8 par compression d'abord à 414 MPa et ensuite frittage libre dans une atmosphère d'azote à 300°C pendant 1,5 heure.

EXEMPLES 5 à 8 :

On répète le mode opératoire général des exemples 1 à 4, à ceci près que du DMAC est inclus dans la solution de précipitant.

EXEMPLES 9 à 14 :

On répète le mode opératoire général des exemples 1 à 4, à ceci près qu'on utilise aussi de l'eau pour diluer la solution de résine de base.

EXEMPLES 15 à 21 :

La solution de résine de base diluée contenant des particules de charge en suspension est agitée à une vitesse petite à moyenne dans un mélangeur et on ajoute rapidement de l'eau comme précipitant sous la forme d'une pluie. Le recueil et l'évaluation du produit sont effectués comme dans les exemples 1 à 4.

Dans le Tableau II suivant, on indique les solutions de polymère, les solutions précipitantes et

les propriétés des articles moulés pour les exemples 1 à 21.

TABLEAU II

Solutions de polymère

5	Exemple	Concentration (% en poids)	Charge/ (% en poids)	Quantité (cm ³)
10	1	2,7	Graphite/12	200
	2	2,7	PTFE/12	200
	3	2,7	Graphite/30	250
	4	2,7	MoS ₂ /60	250
	5	2,7	Graphite/12	200
	6	2,7	Graphite/30	250
	7	2,7	Graphite/30	250
	8	2,7	Graphite/12	250
15	9	2,7	PTFE/12	250
	10	2,9	PTFE/12	250
	11	2,9	PTFE/12	250
	12	2,9	Graphite/30	250
	13	2,9	Graphite/30	250
20	14	2,7	Graphite/60	250
	15	2,7	Graphite/30	250
	16	2,7	"Celite" a)	250
			545/30	
25	17	2,7	MoS ₂ /50	300
	18	2,7	MoS ₂ /40	300
	19	2,7	MoS ₂ /30	300
	20	2,7	Clay/30	250
	21	2,7	Clay/50	250

a) "Celite" est une marque déposée de
Johns-Manville Corporation.

Solutions précipitantes

Exemple	Quantité (cm ³)	Température initiale (°C)
	1	300
5	2	250
	3	125
	4	150
	5	300 ^(a)
	6	300 ^(b)
10	7	300 ^(c)
	8	300 ^(d)
	9	100
	10	150
	11	125
15	12	125
	13	110
	14	120
	15	125
	16	300
20	17	500
	18	500
	19	500
	20	300
	21	300
25	(a)	84% H ₂ O, 16% DMAC
	(b)	65% H ₂ O, 35% DMAC
	(c)	60% H ₂ O, 40% DMAC
	(d)	75% H ₂ O, 25% DMAC

Propriétés des articles moulés

Exemple	Résistance à la traction (MPa)	Allongement (%)
	117	3,4
5	148	5,6
	95,8	2,7
	102	2,0
	121	4,0
	104	2,9
10	108	2,8
	124	4,0
	125	5,0
	107	4,3
	92,4	3,2
15	120	3,6
	122	3,8
	86,9	1,5
	99,3	2,8
	82,7	3,1
20	100	2,1
	112	2,8
	119	3,9
	119	3,1
	80,0	1,6

25 EXEMPLE 22 :

Une solution de résine de base (293 kg) est diluée avec du DMAC (1653 kg) et de l'eau (293 kg) de manière à produire une solution diluée de polymère contenant 2,7% en poids de polymère. Dans cette solution diluée de polymère, on mélange du graphite "Airspun" de Dixon (7,72 kg). La solution diluée de polymère et de l'eau comme précipitant sont refoulées simultanément dans une zone de mélange turbulent dans laquelle le polymère précipite. Le rapport des deux courants est tel que la phase liquide finale contienne 45% en poids de DMAC. Le polymère est recueilli par filtration, lavé

jusqu'à ce qu'il soit sensiblement exempt de DMAC par remise en bouillie dans l'eau plusieurs fois et ensuite séché toute une nuit à 130°C dans un four à circulation d'air. Le polymère séché est broyé et passé à travers
5 un tamis U.S. N° 35 (0,50 mm d'ouverture) pour donner une résine à mouler. Le polymère est moulé en une éprouvette et essayé comme indiqué dans les exemples 1 à 4. On trouve que le produit moulé, qui contient 12% en poids de graphite, a une résistance à la traction de 114 MPa,
10 un allongement de 4,5% et une masse volumique à l'état fritté de 1,384 g/cm³.

EXEMPLE 23 :

On répète le mode opératoire général de l'exemple 22, à ceci près que de la poudre de résine
15 de fluorocarbure DLX-6000 de Du Pont (7,72 kg) est mélangée dans la solution diluée de polymère avant la précipitation du produit, au lieu du graphite. On trouve que le produit, qui est une résine à 12% en poids de fluorocarbure, a une résistance à la traction de 94,5 MPa,
20 un allongement de 3,2% et une masse volumique à l'état fritté de 1,377 g/cm³.

Exemple 25 et expérience comparative D

Dans l'exemple 25 et l'expérience comparative D, on effectue une série de comparaisons entre une com-
25 position selon la présente invention contenant 30% de graphite enrobé et une composition selon la technique antérieure contenant 12% en poids de graphite incorporé par mélange à sec. Des échantillons de chaque composition sont moulés à quatre pressions d'agglomération différentes
30 pour l'opération de préformage. Ces pressions sont les suivantes :

- A : 103 MPa
- B : 207 MPa
- C : 310 MPa
- 35 D : 414 MPa

Le préformage est suivi d'un cycle de frittage de 1,5 heure à 300°C dans une atmosphère d'azote. On évalue les articles

moulés résultants et les résultats des essais sont résumés dans le Tableau III.

TABLEAU III

		Pression de préformage	Expérience comparative D (12% de gra- phite)	Exemple 25 (30% de gra- phite enrobé)
5				
	Résistance à la	A	37,9	78,6
10	traction (MPa)	B	47,6	88,9
		C	58,7	91,0
		D	62,7	86,1
	Allongement	A	1,5	1,9
15	(%)	B	1,5	2,3
		C	1,9	2,1
		D	2,2	2,0
	Masse volumique	A	1,315	1,471
	(g/cm ³)	B	1,355	1,495
20		C	1,375	1,496
		D	1,377	1,494
	Retrait (largeur)	A	6,2	4,7
	(%)	B	3,4	2,4
		C	3,0	1,6
25		D	2,8	1,4
	Retrait (longueur)	A	7,3	5,4
	(%)	B	4,9	3,4
		C	4,2	2,8
		D	4,0	2,4
30	Les compositions enrobées selon l'invention présentent des propriétés supérieures avec une teneur en charge plus élevée et il y a moins de variation dans les propriétés dans la région supérieure des pressions d'agglomération.			
35	<u>Exemples 26-27 et expérience comparative E</u> Dans les exemples 26 et 27, les mélanges			

de polymère et d'additif des exemples 22 et 23 sont mis sous la forme de disques pour des essais d'absorption d'eau. Pour l'expérience comparative E, on utilise le mélange de résine de l'expérience comparative B. Des
 5 disques de 25,4 mm de diamètre et de 6,25 mm d'épaisseur sont formés par moulage et plongés dans de l'eau à la température ambiante. On mesure le gain de poids aux intervalles de temps rapportés dans le Tableau IV
 10 suivant. La petite vitesse d'absorption de l'eau par les compositions moulées de la présente invention contribue à la stabilité dimensionnelle dans des articles formés de ces résines quand ils sont exposés à de l'air d'humidité variable.

TABLEAU IV

Heures	% de gain de poids				
	24	336	1056	1656	2000
Expérience comparative E	1,90	6,81	9,32	10,12	10,41
Exemple 26	0,22	0,92	1,73	2,25	2,50
20 Exemple 27	0,18	0,78	1,47	1,90	2,12

EXEMPLE 28 :

On dilue la solution de résine de base avec du DMAC et de l'eau de manière à obtenir une solution contenant 2,7% de polymère et 15% d'eau. On ajoute du
 25 graphite à cette solution en quantité convenable pour en obtenir 12% en poids par rapport au polymère. On ajoute cette suspension (250 cm³) à de l'eau (140 cm³) à la température ambiante agitée modérément dans un mélangeur. Le produit recueilli, obtenu par filtration,
 30 lavage à l'eau et séchage, est coupé dans un mélangeur à l'état d'une poudre qui roule. Une durée d'écoulement à volume donné de 62 secondes est mesurée en laissant couler 5 cm³ de résine par un orifice étalonné avec une particule abrasive d'émeri normalisée N° 150 (norme
 35 ASTM B213.48). L'écoulement est exprimé par rapport à un volume de base de 25 cm³. On trouve que la résistance à la traction et l'allongement de cette composition sont

de 121 MPa et de 5,8%.

EXEMPLE 29 :

On dilue la solution de résine de base avec du méthanol de manière à obtenir une solution contenant 2,7% de polymère. On ajoute du graphite à cette solution en quantité convenable pour en obtenir 30% en poids par rapport au polymère. On ajoute cette solution (211 cm³) à du méthanol (390 cm³) agité modérément dans un mélangeur pendant une minute environ. La concentration de DMAC dans le liquide est d'environ 38% en poids. On recueille le produit par filtration, lavage au méthanol, séchage à 200°C dans une étuve à vide toute une nuit et découpage dans un mélangeur. La durée d'écoulement pour la poudre est de 135 secondes, sa masse volumique apparente est de 0,17 g/cm³ et sa résistance à la traction et son allongement à l'état moulé sont de 123 MPa et 4,3%.

EXEMPLES 30 à 32 :

On dilue la solution de résine de base avec DMAC et de l'eau de manière à obtenir une solution contenant 2,7% de polymère et 15% d'eau. On ajoute du graphite à cette solution en quantité convenable pour en obtenir 30% en poids par rapport au polymère. On ajoute cette suspension (250 cm³) à de l'eau (200 cm³) agitée modérément dans un mélangeur. L'eau utilisée comme précipitant est maintenue à des températures initiales différentes dans les exemples 30, 31 et 32 comme indiqué dans le Tableau V. Dans ces essais, la concentration de DMAC dans le filtrat est de 45% en poids. Le polymère est recueilli et évalué et les résultats sont résumés dans le Tableau V.

TABLEAU V

Température du précipitant (°C)

<u>Exemple</u>	<u>Initiale</u>	<u>Finale</u>
30	10	32
31	20	40
32	30	47

TABLEAU V (suite)

Exemple	Ecoulement d'un volume donné de poudre (secondes)	Masse volumique apparente de la poudre (g/cm ³)	Résistance à la traction (MPa)	Allon- gement (%)
5				
30	67	0,35	41,4	0,9
31	75	0,27	79,3	2,0
32	120	0,20	95,9	2,5

REVENDECATIONS

1. Une poudre de poly(méta-phénylène isophtalamide) capable de coalescence et densifiable ayant une masse volumique de 1,0 à 1,3 g/cm³ environ quand elle est pressée en une préforme et une masse volumique quand elle est frittée d'au moins environ 1,24 g/cm³ et comprenant de 1 à 75% environ en poids, par rapport au poids total de la composition, d'un additif en particules, l'additif ayant été présent durant la précipitation du poly(méta-phénylène isophtalamide).
2. Une composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'additif en particules constitue de 12 à 60% du poids de la composition.
3. Une composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'additif en particules est choisi parmi les métaux, les oxydes de métaux, le graphite, le bisulfure de molybdène, le polytétrafluoroéthylène et l'argile.
4. Une composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'additif est constitué essentiellement de graphite.
5. Une composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'additif est constitué essentiellement de bisulfure de molybdène.
6. Un procédé pour la préparation d'une poudre de poly(méta-phénylène isophtalamide) capable de coalescence et densifiable à partir d'une solution de 0,5 à 5,0% environ en poids, par rapport au poids total de la solution, de poly(méta-phénylène isophtalamide) et d'un solvant choisi parmi le diméthylformamide et le diméthylacétamide, selon lequel on met la solution en contact avec de l'eau de manière à former une bouillie; on agite la bouillie; et ensuite on filtre la bouillie de manière à recueillir des particules solides de poly(méta-phénylène isophtalamide); caractérisé en ce qu'on ajoute à la solution de poly(méta-phénylène isophtalamide) de 1 à 75% environ d'un additif, par rapport au poids combiné de poly-

(méta-phénylène isophtalamide) et l'additif, avant de mettre la solution en contact avec l'eau pour précipiter le polymère.

5 7. Un procédé selon la revendication 6, caracté-
risé en ce qu'on choisit l'additif dans le groupe constitué par les métaux, les oxydes de métaux, le graphite, le bisulfure de molybdène, le polytétrafluoroéthylène et l'argile.

10 8. Un procédé selon la revendication 7, caracté-
risé en ce que l'additif est constitué essentiellement de graphite.

9. Un procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'additif est constitué essentiellement de bisulfure de molybdène.

15 10. Un article de forme déterminée constitué
essentiellement de particules solides coalescées et densi-
fiées de poly(méta-phénylène isophtalamide) ayant une
masse volumique d'au moins $1,24 \text{ g/cm}^3$ produit en pressant
une poudre capable de coalescence et densifiable contenant
20 de 1 à 75% environ en poids, par rapport au poids total
de la composition, d'un additif en particules, en sou-
mettant la poudre à une pression de formage d'au moins
69 MPa de manière à obtenir une préforme ayant une
masse volumique de moins d'environ $1,3 \text{ g/cm}^3$ et en
25 frittant la préforme par chauffage à une température de
250 à 350°C environ de manière à obtenir un article de
forme déterminée, l'additif ayant été présent durant la
précipitation du poly(méta-phénylène isophtalamide).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.